

Process for the preparation of 2,2-bis-(3-cyclohexenyl)-propane diepoxide.

Publication number: EP0090239 (A1)

Publication date: 1983-10-05

Inventor(s): RAULEDER GEBHARD DR; WALDMANN HELMUT DR +

Applicant(s): BAYER AG [DE] +

Classification:


- international: **C07D301/14; C07D303/04; C07D301/00; C07D303/00;** (IPC1-7): C07D301/14; C07D303/04


- European: C07D303/04


Application number: EP19830102477 19830314

Priority number(s): DE19823211305 19820326


Also published as:


 EP0090239 (B1)


 JP58172387 (A)

 DE3211305 (A1)

Cited documents:

 DE1015782 (B)

 DE1099733 (B)

 US2745848 (A)

 GB1497970 (A)

Abstract of EP 0090239 (A1)

1. Process for the preparation of 2,2-bis-(3-cyclohexenyl)-propane diepoxide by reacting 2,2-bis-(3-cyclohexenyl)-propane with perpropionic acid at 0 to 90 degrees C and in the presence of an organic solvent characterised in that 2,2-bis-(3-cyclohexenyl)propane is reacted with a solution of perpropionic acid in an organic solvent, the perpropionic acid solution having a water content of below 2% by weight, a content of hydrogen peroxide of below 0.5% by weight and a content of mineral acid of below 50 ppm, the molar ratio of perpropionic acid to 2,2-bis-(3-cyclohexenyl)propane being 1.5:1 to 2.5:1 and no buffer salts being added.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 090 239
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83102477.3

(51) Int. Cl.: **C 07 D 303/04, C 07 D 301/14**

(22) Anmeldetag: 14.03.83

(30) Priorität: 26.03.82 DE 3211305

(71) Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken
und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.10.83
Patentblatt 83/40

(72) Erfinder: **Rauleder, Gebhard, Dr., Mozartstrasse 20,
D-5657 Haan (DE)**
Erfinder: **Waldmann, Helmut, Dr., Henry-T.-von
Boettinger Strasse 15, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB

(54) Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid.

(57) 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid wird hergestellt, indem man 2,2-Dicyclohexenylpropan mit der Lösung einer 3 oder 4 C-Atomen enthaltenden Percarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel bei 0 bis 90 °C umsetzt, wobei die Percarbonsäurelösung bestimmte Spezifikationen zu erfüllen hat und das Molverhältnis von Percarbonsäure zu 2,2-Dicyclohexenylpropan 1,5:1 bis 2,5:1 beträgt.

EP 0 090 239 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

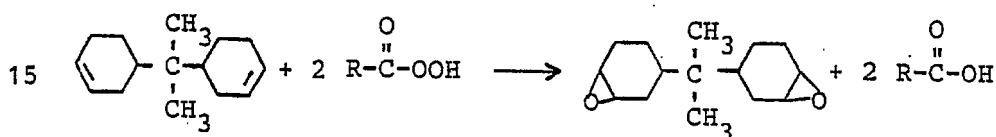
Patente, Marken und Lizenzen Gai/bc/c

25. März 1982

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropan- diepoxid

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropan-
diepoxid durch Umsetzung von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit Percarbon-
säuren.

- 5 2,2-Dicyclohexenylpropan-
diepoxid findet z.B. Verwendung
als Kettenverlängerer für Polyamide (s. DE-AS 1 099 733),
als Stabilisator für halogenierte Kohlenwasserstoffe
(s. JP-OS 17964/75) und als Polymerisationskomponente
zur Herstellung von Zahnfüllungen (s. DE-AS 2 406 557).
- 10 Es ist grundsätzlich bekannt, 2,2-Dicyclohexenylpropan-
diepoxid durch Umsetzung von 2,2-Dicyclohexenylpropan
mit einer Percarbonsäure im Sinne einer Prileschajew-
Reaktion entsprechend folgender Reaktionsgleichung her-
zustellen:



Die Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid nach dieser Reaktion ist bisher jedoch nicht auf befriedigende Weise möglich. So wird in der DE-AS 1 099 733 im Beispiel A die Epoxidation von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit Peressigsäure beschrieben. Obwohl die Reaktion bei milden Temperaturen von 0 bis 28°C durchgeführt wird, wird 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid nur in einer Ausbeute von etwa 33 % erhalten.

Eine wesentliche Verbesserung erbrachte die Durchführung dieser Epoxidation in Gegenwart von Puffersalzen. So werden gemäß der DE-AS 1 015 782, Beispiel 4, 51 g 2,2-Dicyclohexenylpropan in Methylenchlorid mit 80 %-iger Peressigsäure unter Zusatz von 60 g wasserfreiem Natriumacetat umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Tagen bei Raumtemperatur wird mit Wasser ausgeschüttelt, mit Sodalösung neutral gewaschen und nach dem Trocknen über wasserfreiem Kaliumcarbonat und Abddestillieren des Lösungsmittels durch Destillation 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid erhalten. Die Ausbeute an 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid beträgt 95 %.

Für eine technische Anwendung sind Reaktionszeiten von 2 Tagen unwirtschaftlich. Weiterhin besteht ein großer Nachteil dieses Verfahrens darin, daß große Mengen an salzhaltigen Abwässern anfallen (es ist gewichtsmäßig mehr Natriumacetat als 2,2-Dicyclohexenylpropan einzusetzen), die für eine technische Anwendung prohibitiv sind.

Wird nur ein Viertel der angegebenen Menge an Natriumacetat verwendet, so sinkt die Ausbeute an 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid unter sonst gleichen Bedingungen auf 47 % (s. DE-AS 1 015 782, Beispiel 4). Ohne Zusatz
5 von Natriumacetat wird lediglich ein undestillierbares Harz erhalten (s. DE-AS 1 015 782, Beispiel 4).

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid durch Umsetzung von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit Percarbonsäuren gefunden, das
10 dadurch gekennzeichnet ist, daß man 2,2-Dicyclohexenylpropan mit der Lösung einer 3 oder 4 C-Atome enthaltenden Percarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 90°C umsetzt, wobei die Percarbonsäurelösung einen Wassergehalt von
15 unter 2 Gew.-%, einen Gehalt an Wasserstoffperoxid von unter 0,5 Gew.-% und einen Gehalt an Mineralsäure von unter 50 ppm aufweist und das Molverhältnis von Percarbonsäure zu 2,2-Dicyclohexenylpropan 1,5:1 bis 2,5:1 beträgt.

20 Das erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangsprodukt 2,2-Dicyclohexenylpropan ist eine bekannte Verbindung, die beispielsweise gemäß DE-AS 1 099 733, Beispiel A, oder auf sonstige Weise hergestellt werden kann.

Als organisches Lösungsmittel für die 3 oder 4 C-Atome
25 enthaltende Percarbonsäure können in der erfindungsgemäßen Umsetzung beispielsweise die verschiedensten unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die unter den Reaktionsbe-

dingungen flüssig sind und unerwünschte Nebenreaktionen nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße eingehen. Solche Kohlenwasserstoffe sind z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan, 2-Ethyl-hexan, Decan, Dodecan, Cyclohexan, 5 Methylcyclopentan und Petrolether; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, Diisopropylbenzol, Xylol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol; sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe wie 10 Ether und Ester, z.B. Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigsäureethylester, Essigsäuremethylester, Essigsäurepropylester, Essigsäurebutylester, Propionsäuremethylester, Propionsäureethylester, Propionsäurepropylester, Buttersäuremethylester, 15 Buttersäureethylester, Buttersäurepropylester, Buttersäurebutylester, Benzoessäuremethylester und Benzoessäureethylester; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1-Chlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 20 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 2,3-Dichlorpropan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,2,3-Tetrachlorpropan, Butylchlorid, 1,2-Dichlorbutan, 1,4-Dichlorbutan, 2,3-Dichlorbutan, 1,3-Dichlorbutan, 1,2,3,4-Tetrachlorbutan, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, 1,2- 25 Dichlorpentan, 1,5-Dichlorpentan, 1,2,3,4-Tetrachlorpentan, Cyclopentylchlorid, 1,2-Dichlorcyclopentylchlorid, Hexylchlorid, 1,2-Dichlorhexan, 1,6-Dichlorhexan, 1,2,3,4-Tetrachlorhexan, 1,2,5,6-Tetrachlorhexan, Cyclohexylchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Heptylchlorid, 30 1,2-Dichlorheptan, 1,2,3,4-Tetrachlorheptan, Cyclo-

heptylchlorid, Octylchlorid, 1,2-Dichloroctan, 1,2,3,4-Tetrachloroctan und Cyclooctylchlorid.

5 Bevorzugte Lösungsmittel sind von den chlorierten Kohlenwasserstoffen Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dichlorpropan, von den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Nitrobenzol, Toluol und Dichlorbenzol, von den aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen 2-Ethylhexan, Cyclohexan und Methylcyclopentan und von den sauerstoffhaltigen
10 Kohlenwasserstoffen Tetrahydrofuran, Propionsäureethylester und Benzoessäureethylester.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind von den chlorierten Kohlenwasserstoffen 1,2-Dichlorpropan und Tetrachlorkohlenstoff, von den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol und Dichlorbenzol, von den aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen Cyclohexan und von den sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen Propionsäureethylester und Benzoessäureethylester.

20 Verwendet werden können auch Gemische der verschiedenen oben angegebenen organischen Lösungsmittel.

Erfindungsgemäß verwendbare Percarbonsäuren sind beispielsweise Perpropionsäure, Perbuttersäure und Perisobuttersäure. Bevorzugt verwendet werden Perpropionsäure und Perisobuttersäure. Besonders bevorzugt ist
25 Perpropionsäure. Diese Percarbonsäuren, gelöst in einem der genannten organischen Lösungsmittel, können z.B.

nach dem in der DE-OS 2 262 970 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, bei dem wäßriges Wasserstoffperoxid mit der entsprechenden Carbonsäure in Gegenwart von Schwefelsäure umgesetzt und anschließend die entstandene Percarbonsäure mit dem organischen Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch extrahiert wird. Gegebenenfalls kann die so erhaltene Percarbonsäurelösung in dem organischen Lösungsmittel noch weiter gereinigt werden, insbesondere um den Gehalt an Wasser, Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure zu erniedrigen.

Die Lösungen, die organisches Lösungsmittel und Percarbonsäure enthalten, können beispielsweise 10 bis 30 Gew.-% der jeweiligen Percarbonsäure, bezogen auf die Lösung, enthalten.

2,2-Dicyclohexenylpropan kann als solches oder ebenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorstehend genannten Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei beliebig konzentrierte Lösungen zum Einsatz gelangen können. Vorzugsweise wird 2,2-Dicyclohexenylpropan als solches eingesetzt und organische Lösungsmittel nur in Form der Percarbonsäurelösung zugegeben.

Das Molverhältnis von Percarbonsäure zu 2,2-Dicyclohexenylpropan beträgt erfindungsgemäß 1,5:1 bis 2,5:1. Bevorzugt beträgt dieses Molverhältnis 1,7:1 bis 2,3:1. Besonders bevorzugt werden pro Mol 2,2-Dicyclohexenylpropan 1,8 bis 2,2 Mol Percarbonsäure eingesetzt.

Der Wassergehalt der verwendeten Percarbonsäurelösung

soll im allgemeinen möglichst niedrig sein und unter 2 Gew.-% betragen. Insbesondere geeignet sind beispielsweise Percarbonsäurelösungen mit einem Wassergehalt von bis zu 1 Gew.-%. Vorzugsweise verwendet man Percarbon-
5 säurelösungen, die weniger als 0,5 Gew.-% Wasser enthalten. Besonders bevorzugt ist ein Wassergehalt von weniger als 0,1 Gew.-%.

Der Wasserstoffperoxidgehalt der verwendeten Percarbon-
säurelösung soll im allgemeinen ebenfalls möglichst
10 niedrig sein. Er kann bis zu 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Percarbonsäurelösung, betragen. Vorteilhaft arbeitet man bei einem Gehalt von weniger als 0,35 Gew.-%. Besonders vorteilhaft ist es, die Umsetzung mit einer Percarbonsäurelösung durchzuführen, die einen Wasser-
15 stoffperoxidgehalt unter 0,2 Gew.-% aufweist.

Der Mineralsäuregehalt der verwendeten Percarbonsäure-
lösung soll auch möglichst niedrig sein und unterhalb
50 ppm liegen. Besonders vorteilhaft ist ein Mineral-
säuregehalt von weniger als 10 ppm.

20 Die erfindungsgemäße Umsetzung wird im Temperaturbereich von 0 bis 90°C durchgeführt. Bevorzugt arbeitet man bei 10 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 70°C. In Sonderfällen können die angegebenen Temperaturen auch unter- oder überschritten werden.

25 Die erfindungsgemäße Umsetzung kann bei den verschiedensten Drucken durchgeführt werden. Im allgemeinen

arbeitet man bei Normaldruck. Das Verfahren kann jedoch auch bei Unter- oder Überdruck durchgeführt werden.

Die Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in den für Um-
5 setzungen dieser Art üblichen Vorrichtungen, wie Rührwerkskesseln, Siedereaktoren, Röhrenreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Schleifenreaktoren, erfolgen.

Als Werkstoffe für die Reaktionsapparate zur Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung können beispielsweise Glas, Edelstähle oder emailliertes Material ver-
10 wendet werden.

Schwermetallionen im Reaktionsgemisch katalysieren die Zersetzung von Percarbonsäuren. Es ist deshalb vorteilhaft, der Percarbonsäurelösung Substanzen zuzusetzen,
15 die Schwermetallionen durch Komplexbildung inaktivieren können. Substanzen solcher Art sind beispielsweise Gluconsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Natriumsilikat, Natriumpyrophosphat, Natriumhexamethaphosphat, Dinatriumdimethylpyrophosphat oder $\text{Na}_5 (2\text{-Ethyl-hexyl})_5$
20 $(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ (vgl. DE-AS 1 056 596, Spalte 4, Zeilen 60 ff).

Die Reaktionswärme kann auf beliebige Weise abgeführt werden, beispielsweise durch innen- oder außenliegende Kühler. Zur Ableitung der Reaktionswärme kann die Um-
25 setzung auch unter Rückfluß, z.B. in Siedereaktoren, durchgeführt werden.

2,2-Dicyclohexenylpropan und die Percarbonsäurelösung

können auf beliebige Weise zusammengebracht werden. Beispielsweise kann man beide Komponenten gleichzeitig oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge in das Reaktionsgefäß einbringen. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise
5 wird vorzugsweise 2,2-Dicyclohexenylpropan vorgelegt und dann die Percarbonsäurelösung zugegeben. Die Reaktionstemperatur kann dabei vor oder nach der Zugabe der Percarbonsäurelösung eingestellt werden. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise kann man die beiden Komponenten gemeinsam oder getrennt dem Reaktor zuführen. Bei Verwendung
10 mehrerer Reaktoren, die beispielsweise als Kaskade hintereinander geschaltet sein können, kann es vorteilhaft sein, 2,2-Dicyclohexenylpropan nur in den ersten Reaktor einzubringen. Man kann die 2,2-Dicyclohexenylpropan-Zugabe jedoch auch auf mehrere Reaktoren verteilen.
15

Es kann weiterhin von Vorteil sein, die benötigte Menge Percarbonsäure chargenweise zuzugeben. Dabei kann es von Vorteil sein, monoepoxidiertes 2,2-Dicyclohexenylpropan aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen und einer erneuten Umsetzung mit Percarbonsäure zu unterwerfen. Bei der chargenweise Zugabe der Percarbonsäure kann es auch von Vorteil sein, nach Zugabe einzelner Chargen die aus der Percarbonsäure entstandene Carbonsäure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, z.B.
20 durch Extraktion mit Wasser oder durch Destillation.
25

Die nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Reaktionsgemische enthalten im allgemeinen das verwendete organische Lösungsmittel, die aus der
30 Percarbonsäure entstandene Carbonsäure und 2,2-Di-

5 cyclohexenylpropandiepoxid, wobei gegebenenfalls zusätzlich monoepoxidiertes und unumgesetztes 2,2-Dicyclohexenylpropan, sowie gegebenenfalls geringe Mengen von hochsiedenden Nebenprodukten im Reaktionsgemisch vorhanden sein können.

10 Die Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches kann z.B. durch Destillation erfolgen. Dabei kann man so verfahren, daß man die einzelnen Komponenten in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte abdestilliert. Dabei ist es von Vorteil, die Destillation im Vakuum und unter Verwendung von Verdampfern, die kurze Verweilzeiten und eine Verdampfung mit geringer thermischer Belastung des Reaktionsgemisches ermöglichen, durchzuführen. Wenn die Percarbonsäure im molaren Unterschuß eingesetzt
15 worden ist, kann es u.U. von Vorteil sein, vor der destillativen Aufarbeitung dem Reaktionsgemisch ein Zusatzlösungsmittel zuzufügen, das zwischen der Carbonsäure und 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid siedet. Dadurch erreicht man eine vollständige Abtrennung der
20 Carbonsäure bei relativ niedrigen Sumpftemperaturen, was hinsichtlich der Minimierung der Bildung von Nebenprodukten aus der Carbonsäure und den epoxidierten Bestandteilen des Reaktionsgemisches von Vorteil sein kann.

25 Es kann u.U. weiterhin von Vorteil sein, insbesondere wenn die Percarbonsäure im Überschuß eingesetzt wurde, vor der destillativen Aufarbeitung aus dem Reaktionsgemisch die Carbonsäure durch Extraktion, mit z.B. Was-

ser, zu entfernen. Aus der so erhaltenen wäßrigen Carbonsäurelösung kann die Carbonsäure wieder durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel zurückgewonnen und gegebenenfalls zur Herstellung der Percarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel verwendet werden.

Es kann vorteilhaft sein, dem Reaktionsgemisch vor oder während der Aufarbeitung, insbesondere bei destillativer Aufarbeitung, Stabilisatoren zuzusetzen, welche die Bildung von Hochsiedern und Polymerisaten verhindern bzw. minimieren.

Aus dem Reaktionsgemisch abgetrenntes nicht umgesetztes 2,2-Dicyclohexenylpropan und 2,2-Dicyclohexenylpropanmonoepoxid können erneut in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß danach 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid in hohen Ausbeuten und ohne Zusatz von Puffersalzen zugänglich ist. Im Hinblick auf den eingangs geschilderten Stand der Technik ist es ausgesprochen überraschend, daß 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid ohne Zusatz von Puffersalzen in hohen Ausbeuten erhalten werden kann.

Beispiele

Beispiel 1

In einen 5 l Doppelwandkolben mit Rührer, Rückflußküh-
ler und Tropftrichter wurden 612 g (3 Mol) 2,2-Di-
5 cyclohexenylpropan vorgelegt und auf 60°C thermostati-
siert. Unter Rühren wurden 5,7 Mol = 2565 g 20 %ige
benzolische Perpropionsäurelösung (weniger als 0,1 Gew.-%
Wasser, weniger als 0,2 Gew.-% Wasserstoffperoxid und
weniger als 10 ppm Mineralsäure enthaltend) so schnell
10 zugegeben, daß die Temperatur auf 60°C gehalten werden
konnte. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch 15 Minuten
bei 60°C weitergerührt. Danach war der Percarbonsäure-
umsatz praktisch quantitativ. Die gaschromatographische
Analyse ergab, daß sich 68,2 g (0,31 Mol) 2,2-Dicyclo-
15 hexenylpropanmonoepoxid und 614,4 g (2,56 Mol) 2,2-
Dicyclohexenylpropandiepoxid gebildet hatten. Das ent-
spricht einer Gesamtepoxidausbeute von 95,7 % der
Theorie.

Nach Zugabe von 400 g Benzoessäureethylester wurde in
20 einer mit einem Fallstromverdampfer betriebenen Füll-
körperkolonne bei einem Druck von 200 mbar Benzol und
Propionsäure als Kopfprodukt abgetrennt. Sie wurden
in einer weiteren Kolonne in die reinen Komponenten
aufgetrennt.

25 Anschließend wurde das von Benzol und Propionsäure be-
freite Gemisch bei vermindertem Druck fraktioniert.
Nach Abdestillieren des noch verbliebenen Benzoessäure-

- ethylesters wurde bei einem Druck von 1,3 mbar 2,2-Dicyclohexenylpropanmonoepoxid bei einer Kopftemperatur von 118°C und 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid bei einer Kopftemperatur von 138 bis 140°C erhalten.
- 5 Das erhaltene 2,2-Dicyclohexenylpropanmonoepoxid wurde in einem weiteren Reaktionsansatz wieder eingesetzt.

Beispiel 2

- In einer 5-stufigen Kesselkaskade aus Glas mit einem
- 10 Gesamtvolumen von 1,5 l wurden stündlich bei einer Reaktionstemperatur von 50°C 945 g einer 20 gew.-%igen (2,1 Mol) Perpropionsäurelösung in Benzol und 204 g (1 Mol) 2,2-Dicyclohexenylpropan über getrennte Leitungen in den ersten Kessel der Kaskade eindosiert.
- 15 Die Percarbonsäurelösung enthielt weniger als 0,1 Gew.-% Wasser, weniger als 0,2 Gew.-% Wasserstoffperoxid und weniger als 10 ppm Mineralsäure. Nach dem fünften Kessel resultierte ein Umsatz von 99,9 %, bezogen auf 2,2-Dicyclohexenylpropan. Die gaschromatogra-
- 20 phische Analyse ergab, daß 2,2-Dicyclohexenylpropanmonoepoxid mit 2,3 % Ausbeute der Theorie und 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid mit 91,5 % Ausbeute der Theorie gebildet worden sind.

- Das die Kaskade verlassende Reaktionsgemisch wurde
- 25 in einem ersten Extraktor, einem pulsierten Siebbodenextraktor, mit der 1,5-fachen Gewichtsmenge Wasser im Gegenstrom extrahiert. Dabei erhielt man eine am Kopf des Extraktors abgezogene organische Phase mit einem Propionsäureanteil von unter 0,1 Gew.-%. Aus

diesem Gemisch wurde in einer ersten Destillationskolonne bei einem Druck von 200 mbar und einer Kopftemperatur von 36 bis 37°C Benzol in einer zur Herstellung der eingangs genannten Percarbonsäurelösung geeigneten Reinheit abgetrennt. Aus dem Sumpf dieser Kolonne wurden
5 anschließend bei einem Druck von 1,3 mbar, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Epoxide erhalten. Die am unteren Ende des ersten Extraktors abgezogene wäßrige Phase, welche Propionsäure enthielt, wurde in einem
10 zweiten Extraktor, ebenfalls einem pulsierten Siebbo-denextraktor, mit der 1,5-fachen Gewichtsmenge Propionsäureethylester im Gegenstrom extrahiert. Das diesen Extraktor verlassende, weitgehend propionsäurefreie Wasser, wurde zur Extraktion des Reaktionsgemisches
15 in den ersten Extraktor zurückgeführt. Die den zweiten Extraktor verlassende organische Phase, welche die Propionsäure und Propionsäureethylester enthielt, wurde in einer Destillationskolonne in ein Kopfprodukt, bestehend aus dem Propionsäureethylester und in ein
20 Sumpfprodukt aufgetrennt, das im wesentlichen aus Propionsäure bestand. Das Kopfprodukt dieser Destillationskolonne wurde in den zweiten Extraktor zur Extraktion der wäßrigen Phase aus dem ersten Extraktor zurückgeführt.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid durch Umsetzung von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit Percarbonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,2-Dicyclohexenylpropan mit der Lösung einer 3 oder 4 C-Atome enthaltenden Percarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 90°C umsetzt, wobei die Percarbonsäurelösung einen Wassergehalt von unter 2 Gew.-%, einen Gehalt an Wasserstoffperoxid von unter 0,5 Gew.-% und einen Gehalt an Mineralsäure von unter 50 ppm aufweist und das Molverhältnis von Percarbonsäure zu 2,2-Dicyclohexenylpropan 1,5:1 bis 2,5:1 beträgt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel 1,2-Dichlorpropan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Dichlorbenzol, Cyclohexan, Propionsäureethylester oder Benzoesäureethylester einsetzt.
- 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 10 bis 30 gew.-%ige Lösung der Percarbonsäure in dem organischen Lösungsmittel einsetzt.
- 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,2-Dicyclohexenylpropan als solches einsetzt und organisches Lösungsmittel nur in Form der Percarbonsäurelösung zugibt.

- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Percarbonsäurelösung weniger als 1 Gew.-% Wasser, weniger als 0,35 Gew.-% Wasserstoffperoxid und weniger als 10 ppm Mineralsäure enthält.
- 5
- 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen im Bereich 10 bis 80°C arbeitet.
- 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die benötigte Menge Percarbonsäure chargenweise zugibt.
- 10
- 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Reaktionsgemisch durch Destillation aufarbeitet, wobei man die einzelnen Komponenten in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte abdestilliert.
- 15
- 9) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der destillativen Aufarbeitung dem Reaktionsgemisch ein Zusatzlösungsmittel zufügt, daß zwischen der aus der Percarbonsäure entstehenden Carbonsäure und 2,2-Dicyclohexenylpropan siedet.
- 20
- 10) Verfahren nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der destillativen Aufarbeitung aus dem Reaktionsgemisch die aus der Percarbonsäure entstandene Carbonsäure durch Extraktion mit Wasser entfernt.
- 25



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0090239
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2477

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D,X	DE-B-1 015 782 (BAYER) * Insgesamt, insbesondere Spalte 1, Zeilen 35-40 *	1-10	C 07 D 303/04 C 07 D 301/14
D,Y	DE-B-1 099 733 (HENKEL) * Insgesamt *	1-10	
Y	US-A-2 745 848 (F.P. GREENSPAN) * Insgesamt *	1-10	
Y	GB-A-1 497 970 (BAYER) * Insgesamt *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 07 D 303/00 C 07 D 301/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-06-1983	Prüfer ALLARD M.S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			